



## Alev geciktiricilik özelliği geliştirilmiş ve plastikleştirilmiş poli(laktik asit)'in özelliklerine farklı nano katkıların etkisinin incelenmesi

Meral Çoban<sup>1</sup>, Ayşe Aytaç<sup>1, 2\*</sup>

<sup>1</sup>Kimya Mühendisliği Bölümü, Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, 41380, Kocaeli, Türkiye

<sup>2</sup>Polimer Bilimi ve Teknolojisi Ana Bilim Dalı, Kocaeli Üniversitesi, 41380, Kocaeli, Türkiye

### Ö N E Ç İ K A N L A R

- Poli(laktik asit) bazlı matrise nano katkıların etkisinin karşılaştırılması
- Nanokil kullanımı ile LOI değeri artırıldı
- Nanokil kullanımıyla, yanmazlık özelliği artırılmış polilaktik asit bazlı malzeme eldesi

### Makale Bilgileri

Geliş: 30.06.2016

Kabul: 02.04.2017

### DOI:

10.17341/gazimmfd.369493

### Anahtar Kelimeler:

Nanopartikül,  
alev geciktiricilik,  
trifenil fosfat,  
poli(laktik asit)

### ÖZET

Bu çalışmada, trifenil fosfat ile yanmazlık özelliği geliştirilmiş ve plastikleştirilmiş poli(laktik asit)'in özellikleri üzerine farklı nano katkıların etkisi incelenmiştir. Bunun için öncelikle plastikleştirilmiş ve trifenil fosfat eklenmiş poli(laktik asit) kompoziti kontrol numunesi olarak üretilmiştir. Bu kompozite üç farklı oranda nanokil, karbon nanotüp ve amino propil izobütül poli(hedral oligomerik silseski okzan), alev geciktirici miktarı azaltılarak eklenmiştir. Örnekler, ekstruderde eriyikten karıştırma ve enjeksiyon kalıplama yöntemleri ile hazırlanmıştır. Elde edilen örneklerin ısıl, mekanik, yanmazlık ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Çekme testine göre %1 amino propil izobütül poli(hedral oligomerik silseski okzan) içeren nanokompozit en yüksek çekme dayanımı ve kopma uzaması değerini göstermiştir. Karbon nanotüp ve amino propil izobütül poli(hedral oligomerik silseski okzan) kullanıldığı durumda, artan yükleme miktarına bağlı olarak kopma uzaması ve çekme dayanımı değerleri düşmüştür. Termogravimetrik analiz sonuçlarına göre tüm nanokompozitlerin bozunma sıcaklıklarının üretim sıcaklığından yüksek olduğu görülmüştür. Taramalı elektron mikroskobu analizinde, trifenil fosfat, nanokil ve karbon nanotüp içerikli kompozitlerde homojen bir dağılım gözlenmiştir. Geçirimli elektron mikroskobu analizi bu sonucu desteklerken, amino propil izobütül poli(hedral oligomerik silseski okzan) içerikli nanokompozitte nanoboyutta agregalar gözlenmiştir. Yapılan sınırlayıcı oksijen indeksi testi sonucunda en iyi değer nanokil içerikli kompozitlerde elde edilmiştir. Dikey yanma testinin sonuçlarına göre ise %1-2 nanokil içeren kompozitler V-0 sınıfı ile en iyi yanmazlık özelliği sergilemiştir.

## Investigation of the different nanoparticles effects on the improved flame retardancy properties and plasticized of poly (lactic acid)

### H I G H L I G H T S

- Comparison study to the effects of the nanoparticles on the poly (lactic acid) based matrix.
- LOI value was increased with the nanoclay
- Improved flame retardant properties were obtained for PLA based material by using nanoclay

### Article Info

Received: 30.06.2016

Accepted: 02.04.2017

### DOI:

10.17341/gazimmfd.369493

### Keywords:

Nanoparticles,  
flame retardant,  
triphenyl phosphate,  
poly (lactic acid)

### ABSTRACT

In this study, the effect of nano-particles on the properties of plasticized and improved flame retardancy with triphenyl phosphate (TPP) of poly (lactic acid) PLA were investigated. Plasticized PLA/TPP was used as control sample. Different amounts of carbon nanotubes (CNT), nanoclays (NC) and aminopropyl isobutyl poly (hedral oligomeric silsesquioxane) (A-POSS) particles were added to this composite due to decreasing TPP amount. Nanocomposites were prepared by using extruder and injection molding equipment. The characteristic properties of composites were determined by using mechanical, thermal, and morphological and flammability tests. 1% A-POSS containing nanocomposite were showed highest breaking strength and elongation at break value. The breaking strength and elongation value decreased due to the increasing loading level of nanoparticles. The decomposition temperature of A-POSS and all prepared composites is higher than the processing temperature. Scanning Electron Microscope (SEM) analysis for TPP, NC and CNT containing nanocomposites exhibited the more homogeneous filler distribution. While the Transmission Electron Microscope (TEM) analysis supported this result, nano scale aggregation is observed for the A-POSS containing nanocomposites. Highest Limiting Oxygen Index (LOI) value was obtained for the NC including composites. 1 and 2 % NC including composites were showed V-0 class according to the UL-94 flammability test.

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: aaytac@kocaeli.edu.tr / Tel: 90 262 303 3532

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Son yıllarda, petrol temelli enerji kaynaklarının hızla azalması ve çevre kirliliğinin artması gibi nedenlerle, çevre dostu, biyobozunur polimerlere olan ilgi ve bu konuda yapılan çalışmalar giderek artmıştır. Bu nedenle, yenilenebilir kaynaklardan elde edilebilen ve biyolojik olarak parçalanabilen yeni malzemelerinin geliştirilmesi için uğraşılmaktadır. En çok bilinen biyobozunur polimerler “alifatik poliesterler”dir. Bu grubun önemli polimerleri arasında poli(laktik asit) (PLA), poli( $\epsilon$ -kaprolakton) (PCL), poli(bütülenadipat teraftalat) (PBAT) ve polihidroksibütürat (PHB) bulunmaktadır. Bu polimerler arasında ise PLA gerek fiziksel özellikleri gerekse yenilenebilir kaynaklardan ekonomik olarak elde edilmesi ve petrol temelli polimerlerin yerini alabilmesi gibi nedenlerden dolayı dikkat çekmektedir [1]. Ancak PLA, kimyasal bileşimi ve kendine özgü moleküler yapısı sebebiyle diğer sentetik polimerler gibi kolay alevlenebilir özelliktedir ve sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI- limiting oxygen index) sadece 19’dur [2]. PLA’nın kolay alevlenebilirliği, onun çeşitli endüstriyel alanlarda kullanımını kısıtlamaktadır. Bu nedenle, PLA’ya alev geciktiricilik özelliğinin kazandırılması hala önemli bir konu olmaktadır [3]. Literatür incelendiğinde, PLA’ya plastikleştirici ekmeden yapılan alev dayanımı artırma çalışmalarında, kırılma yapıda olan PLA’nın daha fazla kırılma olduğu ve tokluğunun azaldığı belirtilmiştir. Bu nedenle bu sorunun çözümü için plastikleştirilmiş PLA’nın matris olarak kullanılması önerilmiştir. PLA’ya plastikleştirici eklenmesi ile çekme dayanımı ve modül düşmekte fakat kopma uzaması değerleri artmaktadır. Bu noktada matrise nano katkılar ekleyerek mekanik özelliklerin iyileştirilebileceği düşünülmüştür. Bununla birlikte, literatürde PLA’nın alev dayanımını alev geciktirici katkı maddeleri kullanılarak artırmaya çalışan çalışma sayısı oldukça sınırlıdır. Plastikleştirilmiş PLA kullanılması ile yapılan çalışma sayısı ise birkaç tanedir. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

De-Yi Wang vd. [4] yaptığı bir çalışmada fosfor içerikli PLA (PPLA) sentezi gerçekleştirilmiş ve sentezlenen PLA’nın iyi bir alev geciktirici olduğu sonucuna varılmıştır. Saf PLA’ya %5’lik bir PPLA ilavesi ile iyi alev geciktirici özelliklerinin elde edildiği saptanmıştır. PPLA’nın içeriği %10’dan daha fazla arttırılırsa LOI değerinin 35 olduğu, UL-94 değeri ise V-0 sınıfı gösterdiği tespit edilmiştir. Gonzalez vd. [5] yapmış olduğu bir çalışmada ise PLA’nın alev geciktirici davranışını anlamak ve geliştirmek için, yapısal olarak iki farklı katkı maddesi sepiyolit (lületaşı) ve montmorillonitin (aktif kil/kil minerali) etkisi incelenmiştir. Bu katkı maddeleri matrise öncelikle teker teker sonrada birlikte %5 oranında katılmıştır. Hibrit malzemenin molekül ağırlığının büyük ölçüde azaltılmasının ısı kararlılık ve yanma performansını negatif yönde etkilediği görülmüştür. Paul vd. [6] çalışmalarında, eriyik harmanlama yolu ile %20 poli(etilen glikol) 1000 (PEG 1000) ve farklı miktarlarda organo modifiye montmorillonit kullanarak, nanokompozit bazlı plastikleştirilmiş PLA hazırlamışlardır. Sabit dolgu

düzeyinde, bis-(2-hidroksietil) metil amonyum katyonları ile organo-modifiye edilmiş monmorillonitin ısı kararlılık açısından daha büyük bir etki getirdiğini, kil miktarının arttırılması ile plastikleşmiş polimer matrisinin ısı bozunma başlangıcının geciktiğini tespit etmişlerdir. Peijs ve Hapuarachchi [7] tarafından yapılan bir çalışmada Sepiyolit nanokil (Sep) ve çok duvarlı nanotüp (MWNT) katkıları kullanılarak Poli(laktik asit) bazlı kompozit üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada ayrıca bu katkıların hibrit formlarının etkileri ve seçilen bir bileşim içinde kenevir katkısının etkisi konik kalorimetri cihazı kullanılarak incelenmiştir. Sepiyolit ve MWNTs temelli PLA üçlü sistemi için ısı bırakma kapasitesi (HRC) değerlerinde %58 oranında azalma gözlemlenirken, kenevir ilavesi ile bu azalma %45 e düşmüştür. Fontain ve Bourbigot [8] tarafından yapılan bir derleme çalışmasında ise PLA’ya az miktarda eklenen kilin ısı salınım kapasitesini %40 oranında azalttığı belirtilirken, karbon nano tüp eklenmesinin de alev geciktiriciliği etkilediği belirtilmiştir. Solarski vd. [9] tarafından yapılan bir çalışmada ise yine PLA’ya farklı oranlarda kil (cloisite 30B) katılmış ve artan kil oranıyla bağlı olarak alev geciktiricilik özelliği iyileşirken, kopmada uzama değerlerinin çok düştüğü gözlenmiştir. Kodal vd. [10] çeşitli POSS tipleri ile yaptıkları bir çalışmada ise POSS eklenmesi ile plastikleştirilmiş PLA matrisinin  $T_g$  değerinin düştüğünü, POSS partiküllerinin PLA’nın kristallenmesi için etkili olduğunu, POSS partiküllerinin varlığı ile kompozitlerin ısı kararlılığının geliştiği bildirmişlerdir. Aydoğan vd. [11] tarafından yapılan bir çalışmada ise NK ve kabaran alev geciktirici ilavesinin rijit poliüretan köpük malzemelerinde, ısı bozunma ve yanma davranışına olan etkileri incelenmiş ve NK ilavesi ile köpük malzemenin ısı bozunmaya karşı direncinin arttığı belirlenmiştir. Yemişçi [12] tarafından yapılan bir tez çalışmasında, plastikleştirilmiş PLA’ya %10 yükleme oranında TPP eklendiğinde, PLA’nın yanmaya karşı direncinin arttığı ve mekanik özelliklerin en az etkilendiği görülmüştür.

Bu çalışmada ise literatürden farklı olarak PEG ile plastikleştirilmiş ve trifenil fosfat (TPP) ile alev geciktiricilik özelliği iyileştirilmiş, PLA’ya farklı nano katkıların etkileri incelenmiş ve karşılaştırılmıştır. TPP’nin yerine artan miktarlarda nano katkı maddeleri eklendiğinde kompozitlerin özelliklerine nano katkıların etkisinin ne olacağı araştırılmıştır. Nano katkı olarak NK, CNT ve A-POSS seçilmiştir. Örnekler eriyikten harmanlama ve enjeksiyon ile kalıplama yöntemleri kullanılarak hazırlanmış ve örneklerin ısı, mekanik, yanmazlık ve morfolojik özellikleri incelenmiştir.

## 2.DENEYSEL YÖNTEM (EXPERIMENTAL METHOD)

### 2.1. Malzemeler (Materials)

Poli(laktikasit) (Natureplast), PEG (Aldrich) ile plastikleştirilerek kompozitlerin ana matris malzemesi olarak kullanılmıştır. Alev geciktirici olarak trifenil fosfat (TPP (Across)) ve nanokatki olarak da A-POSS, karbon

nanotüp (Nanocyl 7000, Belgium) ve kil (ESAN Nano 1-140, Eczacıbaşı) seçilmiştir. Kullanılan malzemelerin ticari adları ve özellikleri Tablo 1’de özetlenmiştir.

## 2.2. Deneysel Çalışma (Experimental Work)

### 2.2.1. Alev geciktiricili pla örneklerinin hazırlanması (Prepared flame retardant pla samples)

Kompozit üretiminde kullanılacak PLA, vakumlu etüvde 80°C’de bir gece, nanokil ise 50°C de 4 saat kurutulmuştur. Tüm bileşimler, 180°C de 3 dk. karıştırma süresi ve 100 rpm karıştırma hızında laboratuvar ölçekli ekstruderde eriyikten harmanlama yöntemiyle hazırlanmıştır. Daha sonra 6 bar basınç, 8 sn. tutma süresi ve 25°C kalıp sıcaklığı ile laboratuvar ölçekli enjeksiyon makinası kullanılarak kalıplanmıştır. Hazırlanan bileşim oranları ve örnek kodlamaları Tablo 2’de verilmiştir.

PLA/PEG kontrol bileşimi ve tüm bileşimlerde ağırlıkça %10 oranında plastikleştirici kullanılmıştır. Yanmazlık özelliği veren TPP’de yine ağırlıkça %10 oranında

PLA/PEG/TPP örneğinde kullanılmıştır [12]. Nanokompozitlerde ise nano boyutlu katkı eklendikçe TPP oranı azaltılmıştır.

## 2.3. Karakterizasyon (Characterization)

### 2.3.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (Differential scanning calorimeter) (DSC)

Üretilen kompozitlerin ısıl davranışı Mettler Toledo DSC 1 Star marka DSC cihazında süpürücü gaz olarak azot kullanılarak incelenmiştir. Önce, 25°C ile 200°C aralığında, 10°C/dakika ısıtma hızı ile ısıtılan örnekler, bu sıcaklıkta 5 dakika bekletilmiştir. Daha sonra, 200°C’den 25°C’ye 10°C/dakika soğutma hızı ile soğutulmuştur. Daha sonra 200 °C’ye kadar ikinci bir ısıtma işlemi uygulanmıştır. Elde edilen DSC termogramlarından örneklerin camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ), erime sıcaklığı ( $T_m$ ) değerleri okunmuş ve % kristalinite değerleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır (Eş. 1).

$$\% X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_f \times \delta} \quad (1)$$

**Tablo 1.** Kompozitlerin Hazırlanmasında Kullanılan Malzemeler (Using Materials For The Preparation Of The Composites)

Malzeme	Ticari adı ve firma	Özellikleri
Poli(laktikasit), PLA	PLA, PLI005, Natureplast	Ekstrüzyon ve film uygulamaları için $T_m$ : 170-180°C Yoğunluk: 1.25 g/cm <sup>3</sup> MFI: 10-30 g/10dk (190°C, 2.16 kg) $M_n$ : ~ 200000
Poli(etilen glikol), PEG	Aldrich	$M_n$ : ~ 8000 $T_m$ : 62°C
Trifenil fosfat (TPP)	Across	Erime sıcaklığı 53 °C Molekül ağırlığı 326 g/mol
Aminopropilzobütül-POSS (A-POSS)	Hybrid Plastics INC.	FW: 874,58 g/mol Çözündüğü Çözücüler: THF ve Kloroform Görünüm: Beyaz Toz
Nanokil	ESAN nano 1-140 ESAN Eczacıbaşı, Türkiye	Tabakalar arası uzaklık: 38-40 Å Tane boyutu <15 mikron Görünüm: Beyaz Toz
Karbon nanotüp	Nanocyl 7000; (Belgium)	Ortalama çapı: 10 nm Elektriksel direnci: 10 <sup>-4</sup> ohm.cm

**Tablo 2.** Hazırlanan Kompozitlerin Karışım Oranları (Composition Of The Prepared Composites)

Bileşim Sayısı	Örnek	PLA (w%)	PEG (w%)	TPP (w%)	NANOKİL (w%)	APOSS (w%)	CNT (w%)
1	PLA_PEG	90	10	-	-	-	-
2	PLA_PEG_TPP	81	9	10	-	-	-
3	PLA_PEG_TPP_%1NK	81	9	9	1	-	-
4	PLA_PEG_TPP_%2NK	81	9	8	2	-	-
5	PLA_PEG_TPP_%3NK	81	9	7	3	-	-
6	PLA_PEG_TPP_%1APOSS	81	9	9	-	1	-
7	PLA_PEG_TPP_%2APOSS	81	9	8	-	2	-
8	PLA_PEG_TPP_%3APOSS	81	9	7	-	3	-
9	PLA_PEG_TPP_%1CNT	81	9	9	-	-	1
10	PLA_PEG_TPP_%2CNT	81	9	8	-	-	2
11	PLA_PEG_TPP_%3CNT	81	9	7	-	-	3

Eşitlikteki  $\Delta H_m$  her örnek için erime entalpisi  $\Delta H_c$  her bir örnek için kristallenme entalpisi,  $\delta$  ağırlık fraksiyonu olarak kullanılmıştır, PLA için  $\Delta H_f$  değeri literatürden 93,7 j/g alınmıştır [13].

### 2.3.2. Çekme testi (Tensile test)

Kompozitlerin çekme özellikleri ISO 527 5 A standardına göre Instron marka çekme testi cihazı kullanımıyla belirlenmiştir. Her bir örnek için 5 adet numune test edilmiştir ve ortalama değer hesaplanmıştır. Örneklere test cihazında 5mm/dk hız ile uzayacak şekilde kuvvet uygulanmıştır. Çekme testinde örneklerin çekme dayanımları ve kopma uzama değerleri belirlenmiştir.

### 2.3.3. Termogravimetrik analiz (Thermogravimetric analysis) TGA

Deney Mettler Toledo TGA-1 star model cihazla yapılmıştır. TGA analizi 5-10 mg aralığındaki örnek için 25C'den 800C'ye 10C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Örneklerin %95 ve %5'inin bozunma sıcaklıkları, ortalama bozunma sıcaklıkları ve kalan kül miktarı tayin edilmiştir.

### 2.3.4. Sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) Yanabilirlik Testi (Limited oxygen index Flammability test)

Örneklerin 'limit oksijen indeksi' (LOI) değerleri TS 11162 Standardına göre belirlenmiştir. Enjeksiyon kalıplama yöntemiyle hazırlanan örnekler, 50 mm'lik bölümü işaretlenerek, içinden yukarı doğru oksijen ve azot geçen baca içine düşey olarak yerleştirilmiştir. Ardından numunenin üst ucu tutuşana kadar oksijen miktarı ayarlaması yapılmış ve tutuşan numunenin yanma davranışı gözlemlenmiştir. Bu testte her örnek bileşiminden 3 adet test edilmiş ve sonuçlar ortalama değer olarak verilmiştir.

### 2.3.5. UL-94 Testi (UL-94 Test)

UL94 standardına göre yapılan yanmazlık testlerinde malzeme, belirli açılarda ve belirli boyutlardaki bir alev kaynağına yine standartta belirlenmiş sürelerde temas ettirilir. Malzemede oluşan alevin sönme süreleri, alevin malzemeyi damlatarak başka bir yanıcı kaynağa alevi sıçratma veya sıçratmama kabiliyeti test edilerek ölçülür. Örneğin alt kısmı alev maruz bırakılır ve bekin üst kısmı ile örneğin alt kenarı arasında 10 mm'lik bir boşluk bırakılır. Alev 10 saniye boyunca uygulanır ve uzaklaştırılır. Alevin

sönmesi için gerekli olan t1 süresi kaydedilir. Sönme olayı gerçekleştiikten sonra, örnek tekrar 10 saniye boyunca alev maruz bırakılır. Alev sönme süresi t2 ve sönme sonrası kor görünümünün devam etme süresi t3 ile birlikte not edilir. Test boyunca örneğin alt kısmında konumlandırılmış halde bulunan pamuğu tutuşturmak için düşen damlalar not edilmelidir. Bu veriler eşliğinde malzemenin tutuşabilirliği, her bir örneğin bireysel yanma süresi, tüm örneklerin toplam yanma süresi ve düşen damla sayısı ile alakalı olarak üç kategoride (V0, V1, V2) sınıflandırılır. UL-94 testi için sınıflandırma şartları Tablo 3' de verilmiştir [14].

### 2.3.6. Taramalı elektron mikroskopisi (Scanning electron microscope) (SEM)

Çekme testi örneklerinin kırılmış yüzeylerinin morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi ile incelenmiştir. Bunun için (JEOL JSM-6510) marka cihaz kullanılmış ve örnekler test edilmeden önce altın ve palladium ile kaplanmıştır.

### 2.3.7. Geçirimli elektron mikroskopisi (Transmission elektron microscope)

G<sup>2</sup> Spirit Biotwin model Yüksek Kontrastlı Geçirimli Elektron Mikroskobu CTEM kullanılmıştır. Darbe testi örneklerinden 5x5x10 mm boyutlarında olacak şekilde örnekler hazırlanmış ve TEM için ultramikrotomda kesit alınmıştır.

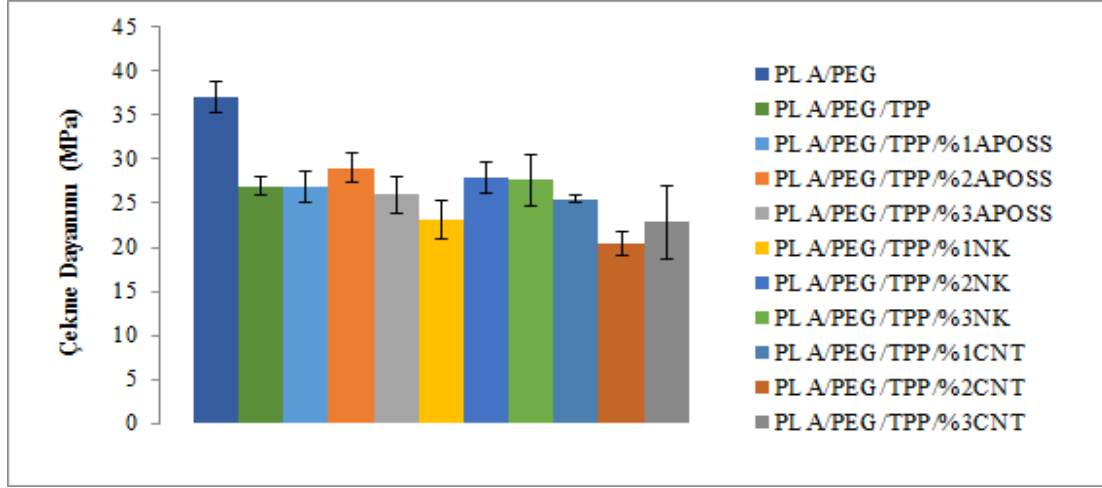
## 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

### 3.1. Mekanik Özellikler (Mechanical Characteristics)

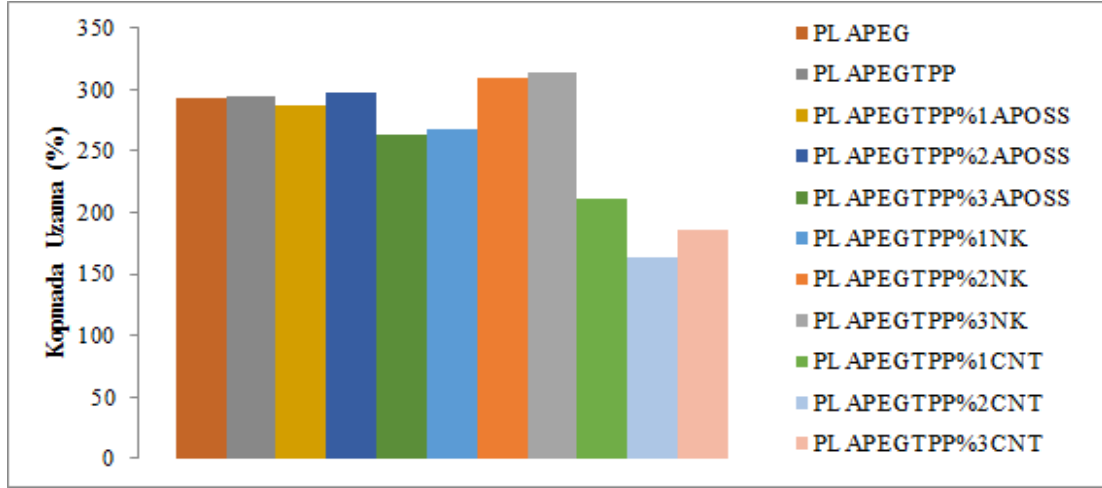
Üretilen örneklere yapılan çekme testi sonucunda kopma dayanımı ve kopmada uzama değerleri incelenmiş ve Şekil 1'de örneklerin çekme dayanımı değerleri, Şekil 2'de de kopmada uzama değerleri verilmiştir. Saf PLA'ya plastikleştirici eklenmesi ile çekme dayanımının düştüğü bilinmektedir ve literatürde de birçok yazar bu konuda benzer sonuçlar elde etmiştir [2, 15]. Bu çalışmada kullanılan PLA çeşidine bağlı olarak PLA/PEG in çekme dayanımı 37,06 MPa olarak belirlenmiştir ve PLA/PEG'e yanma geciktirici olarak TPP eklendiğinde, bu değer yaklaşık 20 MPa'a düşmüştür. Plastikleştirilmiş PLA/TPP bileşimine, karbon nanotüp ve APOSS nano katkılarının ilavesi genel olarak yüklenme miktarı arttıkça kopma

**Tablo 3.** UL-94 Testi İçin Sınıflandırma Şartları (Classification Conditions for UL-94 test)

	V0	V1	V2
T <sub>1</sub> (Alev sönme süresi)	<10 s	<30 s	<30 s
T <sub>2</sub> (Alev sönme süresi 2.uygulama)	<10 s	<30 s	<30 s
t <sub>1</sub> +t <sub>2</sub> (Beş örnek için, 10 uygulama sonrası alev sönme süresi)	<50 s	<250 s	<250 s
t <sub>2</sub> +t <sub>3</sub> (Alev sönme süresi t <sub>2</sub> ve sönme sonrası kor görünümünün devam etme süresi t <sub>3</sub> )	<30 s	<60 s	<60 s
Pamuğun damlayan parçalar, damlalar ile alev alması	Hayır	Hayır	Evet
Parçanın tamamen yanması	Hayır	Hayır	Hayır



Şekil 1. PLA Bazlı Kompozitlerinin Çekme Dayanımı Değerleri (Tensile Strengths Values of the PLA Based Composites)



Şekil 2. PLA bazlı kompozitlerin Kopma Uzaması Değerleri (Elongation At Break Values of the PLA Based Composites)

dayanımı değerlerini düşürmüştür. Nanokil ilavesinde ise bu eğilim gözlenmemiştir. Matrise alev geciktirici eklenmesi ile birlikte yanma özelliklerinin geliştiği fakat matrisin daha kırılabilir hale geldiği literatürde yapılan çalışmalarda görülmüş ve bu nedenle tokluk ile alev dayanımın eş zamanlı olarak artırılması önerilmiştir [2]. Çalışmada, saf PLA'nın kopma uzaması değeri 0,07 (mm/mm) olarak belirlenmiştir. Saf PLA'ya eklenen PEG in plastikleştirici etkisiyle birlikte kopma uzamasında belirgin bir artış gözlenmiştir.

Ayrıca, PLA/PEG'e TPP ilavesinin kopma uzaması değerini oldukça fazla artırdığı görülmektedir (Şekil 2). Bu sonucun sebebinin TPP'nin poliester bazlı polimerler içinde gösterdiği plastikleştirme etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir [16]. Nanopartiküllerin eklenmesi ise yine karbon nanotüp ve A-POSS kullanıldığı durumda, artan yüklemeye miktarına bağlı olarak kopma uzaması değerlerini azaltmıştır. Ayrıca CNT kullanılan kompozitlerde PLA/PEG'in verdiği uzama değerinin altında uzama değerleri elde edilmiştir. Erpek ve diğerlerinin yapmış olduğu bir çalışmada plastikleştirilmiş PLA'ya NK

ilavesinin kopmada uzamayı belirgin bir biçimde desteklediği görülmüştür [17]. Bu çalışmada da ise NK katkısının PLA/PEG'e göre uzama değerlerini önemli ölçüde etkilemediği görülmüştür.

### 3.2. Termal Özellikler (Thermal Properties)

#### 3.2.1. DSC analizi (DSC analysis)

Kompozitlerin camı geçiş sıcaklığı  $T_g$  (°C), erime sıcaklığı  $T_m$  (°C), kristallenme entalpisi  $\Delta H_c$  (J/g), erime entalpisi  $\Delta H_m$  (J/g) ve yüzde kristalinite değerleri  $X_c$  (%) gibi ısı özellikleri DSC analizi ile değerlendirilmiştir. DSC analizi sonuçları Tablo 4'de görülmektedir. PLA'ya plastikleştirici olarak ağırlıkça %10 PEG eklendiğinde  $T_g$  değeri 48,4°C elde edilmiştir. Daha sonra, plastikleştirilmiş PLA'ya TPP ilavesi ile  $T_g$  değerinde bir miktar artış olduğu görülmüştür. Nano katkılardan karbon nanotüp ve APOSS ilavesinin  $T_g$  değerini anlamlı bir şekilde etkilemediği ve nanokil ilavesinin ise  $T_g$  değerini düşürdüğü gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre nanokil takviyesinin PEG ile birlikte eş

plastikleştirici olarak davrandığı söylenebilir. Literatürde de bazı POSS türlerinin de bu şekilde eş plastikleştirici olarak davrandığı bildirilmiştir [10]. Genel olarak, PLA/PEG'e TPP eklenmesi  $T_m$  değerlerini 152°C dan 149°C'a düşürürken, nanokatıkların eklenmesi ise 148°C'a düşürmüştür. PLA'ya plastikleştirici ilavesi ile % kristalinite değerinde belirgin bir artış gözlenirken, TPP eklenmesi ile % kristalinite değerlerinde bir azalma gözlenmiştir. Karbon nanotüp ve APOSS ilavesiyle de artan yüklenme oranına bağlı olarak % kristalinite değerlerinde bir miktar artış gözlenmiştir.

### 3.2.2. TGA analizi (TGA analysis)

Plastikleştirilmiş ve alev geciktiricilik özelliği geliştirilmiş olan nanokompozitlerin ısı kararlılıkları TGA analizi ile incelenmiştir. Şekil 3, 4 ve 5'te farklı yüklenme oranlarında sırasıyla A-POSS, NK ve CNT içeren nanokompozitlerin azot ortamında sıcaklığa bağlı % kütle kayıpları grafikleri verilmiştir. Bu grafiklerden elde edilen kalıntı yüzdeleri ve bozunma sıcaklıkları ise Tablo 5'te özetlenmiştir. Tablo 5'teki sonuçlara bakılacak olursa tüm kompozitlerin bozunmaya başlama sıcaklıklarının 180°C'nin üzerinde olduğu görülmektedir. Bu nedenle üretilen nanokompozitlerin üretim sıcaklığı olan 180 °C'de üretim sırasında bozulmadığı söylenebilir. Nanokompozitler

arasında CNT içerikli kompozitlerin diğer nanokompozitlere göre daha düşük bozunma sıcaklığına sahip olduğu görülmüştür. NK içerikli kompozitlerde ağırlıkça %5 bozunma sıcaklığı PLA/PEG/TPP'ye göre 5-10°C artmıştır. Nanokompozitlerin ağırlıkça %95 bozunma sıcaklıkları karşılaştırıldığında ise %1 A-POSS içeren kompozit 472,3°C değeriyle en yüksek bozunma sıcaklığı göstermiştir. Diğer taraftan kalıntı yüzdeleri kıyaslandığında CNT'li kompozitlerin tamamının bozularak kalıntı bırakmadığı görülmüştür.

### 3.3. Yanma Özellikleri (Flammability Properties)

#### 3.3.1. LOI (Sınırlayıcı oksijen indeksi) (Limited oxygen index)

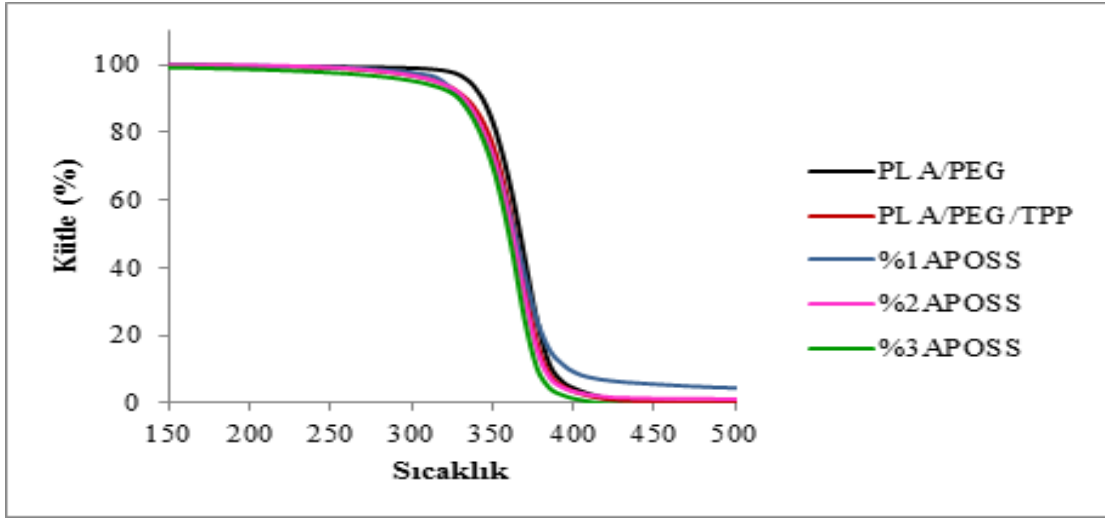
Üretilen nanokompozitlerin alev dayanımlarını incelemek amacıyla kompozitlere LOI testi uygulanmıştır. Kompozitlerin elde edilen LOI değerleri %O<sub>2</sub> cinsinden Tablo 6'da verilmiştir. Sonuçlara bakıldığında %33,4 LOI değeri ile en yüksek alev geciktirici özelliğe sahip olan kompozitin %1NK içeren kompozit olduğu ve saf PLA'ya göre alev dayanımını %51 oranında arttırdığı görülmüştür. Bu değeri %30,3'lük LOI değeri ile %3 NK içeren kompozitin takip ettiği ve saf PLA'ya göre alev dayanımında %37'lik bir artış meydana getirdiği gözlenmiştir.

**Tablo 4.** Kompozitlerin DSC Sonuçları (DSC Results Of The Composites)

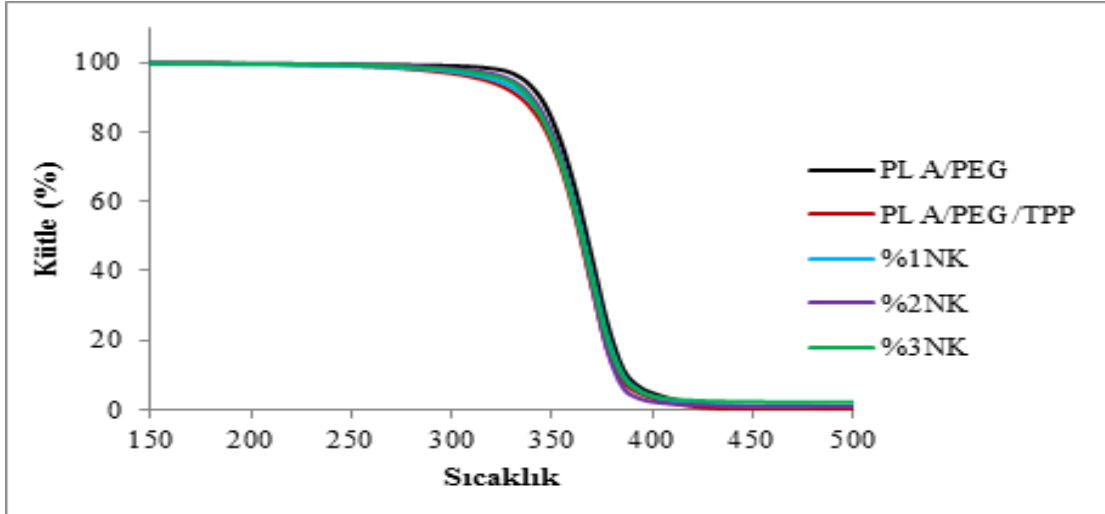
Örnek	T <sub>g</sub>	T <sub>m</sub>	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	%X <sub>c</sub>
PLA	60,6	151,7	28,2	22,0	6,5
PLA/PEG	48,4	152,3	29,5	22,7	20,5
PLA/PEG/TPP	54,8	149,6	21,1	6,8	13,6
PLA/PEG/TPP/%1APOSS	53,0	147,7	26,9	13,1	6,7
PLA/PEG/TPP/%2APOSS	53,4	146,8	27,9	13,4	11,0
PLA/PEG/TPP/%3APOSS	54,6	146,3	23,6	11,5	12,0
PLA/PEG/TPP/%1CNT	54,8	149,8	24,3	12,6	9,4
PLA/PEG/TPP/%2CNT	55,6	148,4	26,1	21,0	11,4
PLA/PEG/TPP/%3CNT	56,1	148,2	23,3	13,0	12,3
PLA/PEG/TPP/%1NK	54,3	149,2	30,0	19,7	15,3
PLA/PEG/TPP/%2NK	50,4	151,0	29,3	13,7	13,4
PLA/PEG/TPP/%3NK	45,1	147,8	24,9	16,3	15,6

**Tablo 5.** Kompozitlerin TGA Analizi Sonuçları (TGA Analysis Results Of The Composites)

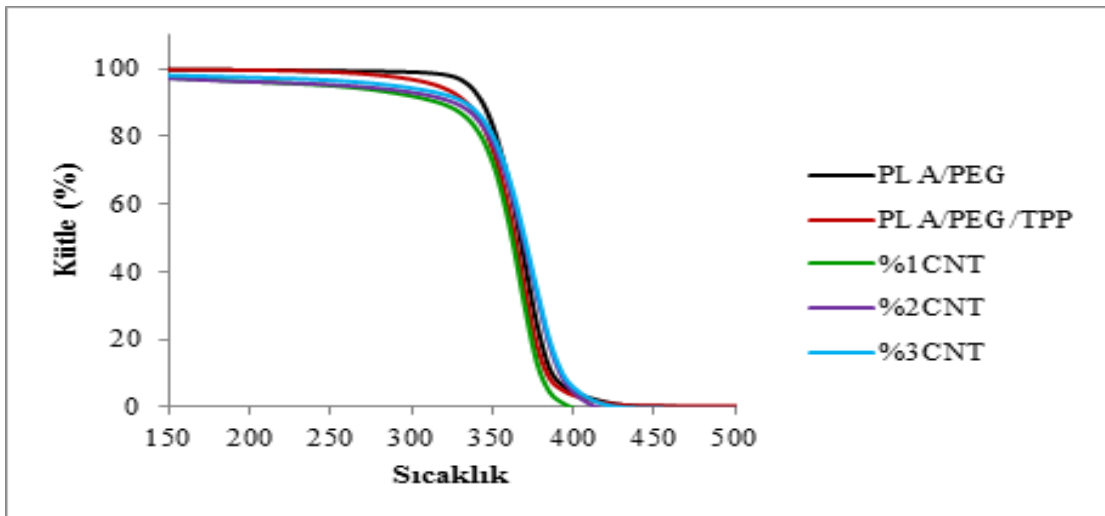
ÖRNEK	Örneklerin Bozunmaya Başladığı Sıcaklık(°C)	Ağırlıkça %5 Bozunma (°C)	Ağırlıkça %95 Bozunma (°C)	Ortalama Bozunma °C	Azot Ortamında Kül Kalıntı Yüzdeleri(%)
PLA/PEG	297,3	335,0	398,4	370,5	-
PLA/PEG/TPP	250,5	315,6	393,0	369,8	-
PLA/PEG/TPP/%1APOSS	290,0	318,8	472,3	367,6	2,8
PLA/PEG/TPP/%2APOSS	280,0	315,3	391,8	365,9	0,9
PLA/PEG/TPP/%3APOSS	270,0	302,4	384,4	365,3	-
PLA/PEG/TPP/%1CNT	248,5	248,9	385,1	368,1	-
PLA/PEG/TPP/%2CNT	248,3	258,0	399,3	374,9	-
PLA/PEG/TPP/%3CNT	280,3	288,4	401,8	373,8	-
PLA/PEG/TPP/%1NK	290,0	320,4	394,7	369,3	0,5
PLA/PEG/TPP/%2NK	300,9	328,8	389,0	369,3	0,9
PLA/PEG/TPP/%3NK	300,5	325,9	394,5	370,4	1,8



Şekil 3. A-POSS içeren PLA Kompozitlerinin TGA Grafikleri (TGA Curves of the A-POSS Containing PLA Composites)



Şekil 4. NK içeren PLA Kompozitlerinin TGA Grafikleri (TGA Curves of the NK Containing PLA Composites)



Şekil 5. CNT içeren PLA Kompozitlerinin TGA Diyagramı (TGA Curves of the CNT Containing PLA Composites)

Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde ve kompozitlerin içeriğindeki alev geciktirici TPP oranının azaltılarak nanopartikül ilave edildiği düşünüldüğünde nanokil ilavesinin yanma geciktirici özelliği arttırdığı sonucu varılmıştır. Ayrıca, literatürdeki çalışmalar incelendiğinde de çok az miktarda kil eklenmesinin ısı salınımını değerlerini azalttığı ve kömür oluşumu ile kütle enerji transferini azaltan bir mekanizma oluşturduğu görülmektedir [8]. LOI testinde yanma yüzeyleri incelendiğinde, kil içeren nanokompozitlerin yüzeylerinde camsı ya da kömürleşmiş bir yapı gözlenmiştir. Yanma sırasında yüzeyde meydana gelen camsı/kömür oluşumuyla oksijen ile temasın kesilmesi sayesinde yanmanın olmaması ya da gecikmesini sağlamaktadır ve bu istenen bir sonuçtur. Nanokompozitler arasında CNT içeren kompozitlerin diğer nanopartikül içeren kompozitlere oranla daha düşük alev dayanımı gösterdiği ve standartta belirtilen 180 s yanma sınırını geçtikleri gözlenmiştir. Ayrıca CNT içeren kompozitlerin dışında diğer kompozitler standartta belirtilen 180 s yanma sınırını aşmamıştır.

### 3.3.2. UL-94 Testi (UL-94 Test)

Üretilen kompozitlerin dikey pozisyonda tutuşabilirliğini ve az miktarda alev maruz bırakıldığında alevin yayılabilirliğini incelemek amacıyla UL-94 testi yapılmıştır.

UL-94 testi sonuçları Tablo 7'de özetlenmiştir. Sonuçlara göre saf PLA ve plastikleştirilmiş PLA için V2 sınıfı olduğu gözlenirken, TPP ilavesi ile V0 sınıfı gözlenmiştir. Eklenen nanokatıllardan, NK içerikli kompozitlerin yanmadığı ve %1 ve %2 NK içerikli olanlarında V0 sınıfı ile en iyi yanmazlık sonucu verdiği görülmüştür. CNT içerikli kompozitlerin ise %1-2-3 CNT içeriğinin üçünde de yandığı gözlenmiş ve V2 olarak sınıflandırılmıştır. Tüm nanokompozitlerde yanma esnasında plastikleştiricinin etkisi ile damlamanın uzama şeklinde olduğu gözlenmiştir. UL-94 dikey yanma testinde de LOI de olduğu gibi mekanizma, kömür oluşumu ile kaplanan yüzeyden alev kaçan uçucu maddelerin azalmasını şeklinde gerçekleşir [8]. Ayrıca saf PLA, plastikleştirilmiş PLA ve CNT içeren kompozitlerden düşen parçalardan pamuğun alev aldığı gözlenmiştir.

### 3.4. Taramalı Elektron Mikroskopisi (Scanning Electron Microscope) (SEM)

Hazırlanan alev geciktiricili ve ağırlıkça %3 nanopartikül takviyeli PLA/PEG/TPP kompozitlerinin çekme testi sonucunda oluşan kırılmış yüzeyleri SEM analizi ile incelenmiştir. Kompozitlerin kırılma yüzeylerinin morfolojileri Şekil 6'da verilmiştir. PLA/PEG/TPP kontrol örneğinde plastikleştirici ve TPP'nin plastikleştirme

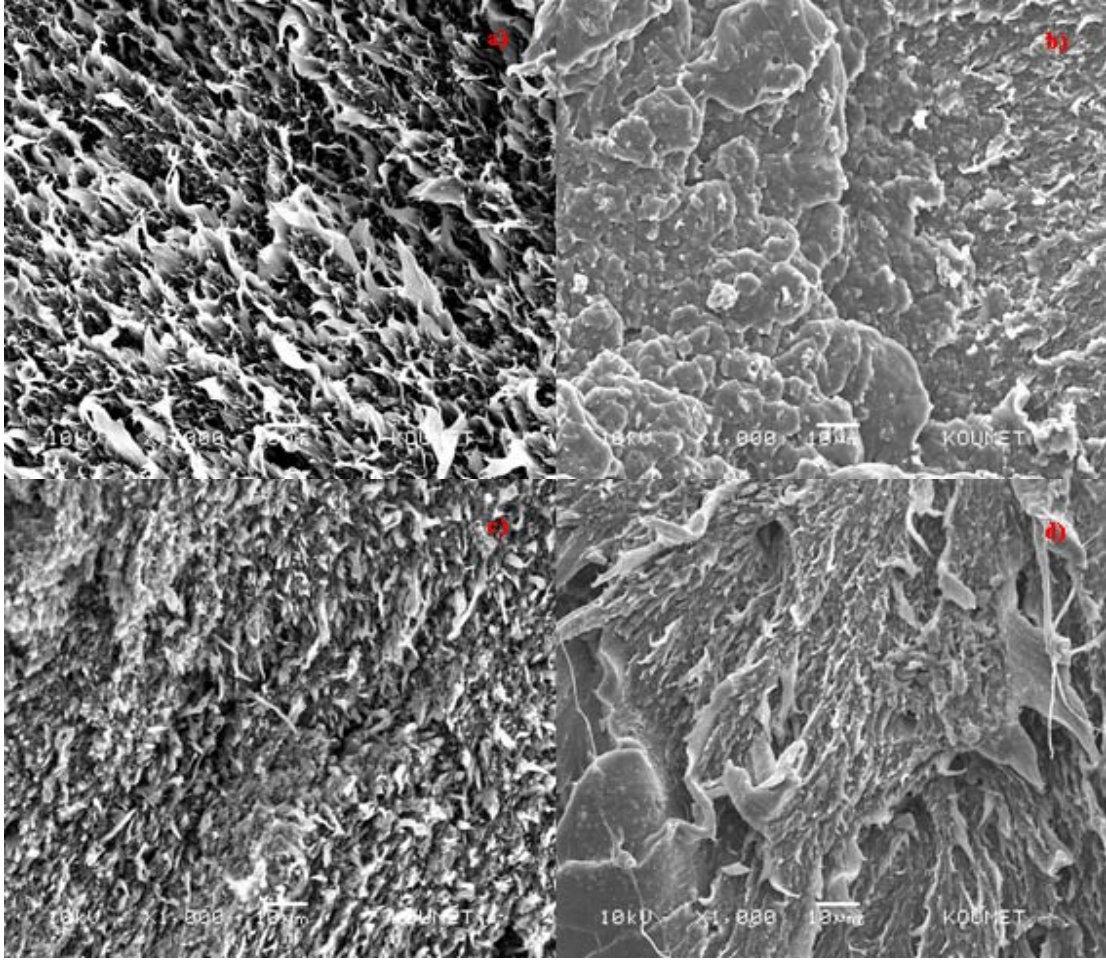
**Tablo 6.** Nanopartikül Takviyeli PLA/PEG Kompozitlerinin LOI Sonuçları  
(Results of the LOI Test for the Nanoparticle Reinforced Composites)

ÖRNEK	LOI (%O2)	YANMA SÜRESİ (sn)	YANMA MİKTARI (Sınır 50 cm)
PLA	22,0	111,0	Geçiyor
PLA/PEG	25,2	58,3	Geçiyor
PLA/PEG/TPP	30,3	47,3	Geçiyor
%1APOSS	29,7	38,3	Geçiyor
%2APOSS	28,2	41,7	Geçiyor
%3APOSS	25,6	76,7	Geçiyor
%1NK	33,4	37,7	Geçiyor
%2NK	30,2	58,7	Geçiyor
%3NK	30,3	73,0	Geçiyor
%1CNT	25,5	143,7	Geçiyor
%2CNT	24,7	281,0	Geçiyor
%3CNT	24,0	255,0	Geçiyor

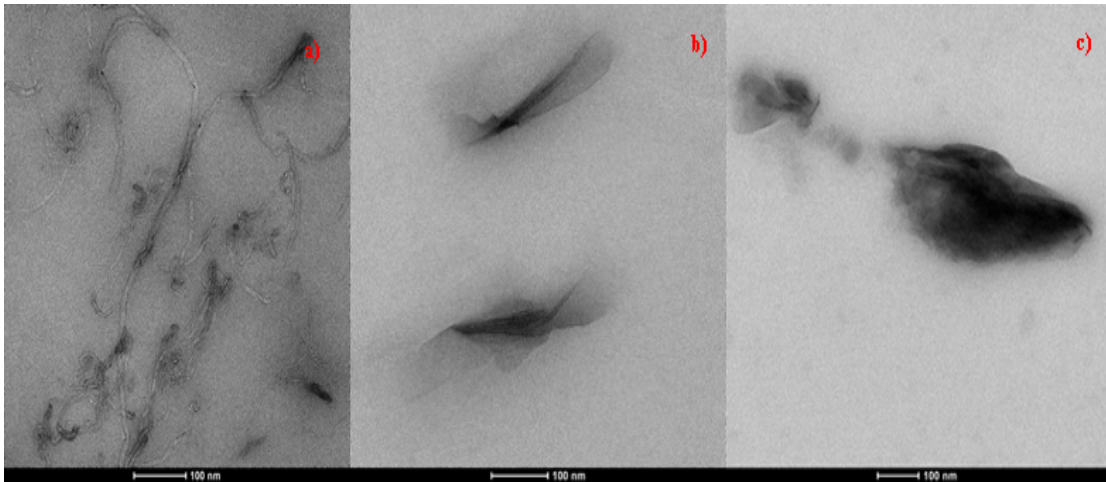
**Tablo 7.** Nanopartikül Takviyeli PLA/PEG Kompozitlerin UL-94 Testi Sonuçları  
(Results of the UL-94 Test for the Nanoparticle Reinforced Composites)

Örnekler	UL-94 sınıfı	Damlama	Pamuğun damlayan parçalar ile alev alması
Saf PLA	V2	var	Yandı
PLA/PEG	V2	var	Yandı
PLA/PEG/TPP	V0	var	Yanmadı
%1APOSS	V0	var	Yanmadı
%2APOSS	V0	var	Yanmadı
%3APOSS	V1	var	Yandı
%1NK	V0	var	Yanmadı
%2NK	V0	var	Yanmadı
%3NK	V1	var	Yanmadı
%1CNT	V2	var	Yandı
%2CNT	V2	var	Yandı
%3CNT	V2	var	Yandı





**Şekil 6.** PLA/PEG/TPP Bazlı Kompozitlerinin SEM Görüntüleri a) PLA/PEG/TPP(X1000) b) PLA/PEG/TPP/%3NK(X1000) c) PLA/PEG/TPP/%3CNT(X1000) d) PLA/PEG/TPP/%3A-POSS(X1000)  
(SEM Micrographs of the PLA/PEG/TPP Based Composites)



**Şekil 7.** PLA/PEG/TPP Nanopartikül İlaveli Kompozitlerden Seçilen TEM Görüntüleri a) PLA/PEG/TPP/%3CNT b) PLA/PEG/TPP/%3NK c) PLA/PEG/TPP/%3 A-POSS  
(Selected TEM Micrographs of the Nanoparticle Reinforced PLA/PEG/TPP Composites)

etkisiyle plastik deformasyon gözlenmektedir. %3 CNT etkisiyle bu etkinin azaldığı ancak homojen dağılımın korunduğu görülmektedir. %3 nanokil katkısıyla homojen

ancak daha geniş parçacıklar şeklinde bir dağılım olduğu gözlenmiştir. Kodal ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada plastikleştirilmiş PLA'ya A-POSS ilave

edildiğinde, matriste faz ayrımının olmadığı SEM görüntülerinde gözlenmiştir [10]. Bu çalışmada da, %3 A-POSS içerikli matriste, plastik deformasyonun yanında homojen bir dağılım gözlemlendiği söylenebilir. Ayrıca, bu sonuçlar kopmada uzama değerleri sonuçlarını da desteklemektedir.

### 3.5. Geçirimli Elektron Mikroskopisi (Transmission Electron Microscope)

Ağırlıkça %3 oranında sırasıyla karbonnanotüp, nanokil ve APOSS içeren örneklerin TEM görüntüleri Şekil 7’de verilmiştir. Şekil 7 (a)’da %3CNT içeren nanokompozitlerin tübüler yapıda bir dağılım gösterdiği açıkça görülebilmektedir. Şekil 7 (b)’de ise NK içeren kompozitin TEM görüntüsünde ise killerin homojen bir dağılım gösterdiğini söylenebilir. Şekil 7 (c)’de ise A-POSS içeren nanokompozitin görüntüsünden A-POSS parçacıklarının matris içinde yaklaşık 250 nm nano ölçekte topraklaşmış bir yapıda bir arada kalmayı tercih ettiği görülmektedir. A-POSS parçacıklarının matriste moleküler seviyede dağılmadığı ancak hala nano ölçekte kaldığı da belirlenmiştir.

## 4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada plastikleştirilmiş ve alev geciktiricilik özelliği TPP ile geliştirilmiş PLA/PEG/TPP üzerine nanokatıkların etkisi incelenmiş ve karşılaştırılmıştır. Nanokompozitlerde azalan TPP içeriğine bağlı olarak mekanik, termal, yanmazlık ve morfolojik özellikleri belirlenmiştir. 3 farklı tür nano katkı, A-POSS, nanokil ve karbonnanotüp kullanılmıştır. Mekanik test sonuçlarına göre, nanokompozitler arasında A-POSS içerikli kompozitler en yüksek kopmada uzama ve çekme dayanımı değerleri elde edilirken, karbon nanotüp içerikli olanlar en düşük değerleri vermiştir. TGA analizinde, ortalama bozunma sıcaklıklarının üretim sıcaklığından yüksek olduğu ve üretim sırasında malzemelerin bozulmadığı kanıtlanmıştır. Tüm sonuçlar bir arada değerlendirildiğinde hazırlanan nanokompozitlerde artan yüzde kristalinite değeri, yüksek LOI değeri, yüksek bozunma sıcaklığına bağlı ısıl kararlılığı, UL-94 sınıflandırmasındaki V0 sınıfıyla %1-%2 NK içeren nanokompozitler dikkat çekmiştir. SEM ve TEM analizinde de nanokil içeren kompozitlerde homojen bir dağılım gözlenmiştir. Sonuç olarak, seçilen nanokatıklar arasında, PLA/PEG/TPP matrisi için nanokilin çok az miktarda kullanılması ile alev geciktiricilik özelliğinin arttırılabileceği görülmüştür.

## 5. SİMGELER (SYMBOLS)

$T_g$	: Camsı geçiş sıcaklığı
$T_c$	: Kristallenme sıcaklığı
$T_m$	: Erime Sıcaklığı
$X_c$	: Kristallenme miktarı
$\Delta H_c$	: Kristallenme entalpisi
$\Delta H_m$	: Erime entalpisi
$\Delta H_f$	: Oluşum Entalpisi

## TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Yazarlar, bu çalışmaya BAP – 2015/043 nolu proje kapsamında desteğinden dolayı Kocaeli Üniversitesi Rektörlüğüne teşekkürlerini sunmaktadırlar.

## KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. De-Yi W., Leuteritz A., Wang Y.Z., Wagenknecht U., Heinrich G., Preparation and Burning Behaviors of Flame Retarding Biodegradable Poly(lactic acid) Nanocomposite Based on Zinc Aluminum Layered Double Hydroxide, *Polym. Degrad. Stab.*, 95, 2474-2480, 2010.
2. Songa Y.P., Wanga D.Y., Wanga X.L., Lina L., Wang Y.Z., A method for simultaneously improving the flame retardancy and toughness of PLA, *Polym. Adv. Technol.*, 22, 2295–2301, 2011.
3. Zhan J., Song L., Nie S., Hu Y., Combustion properties and thermal degradation behavior of polylactide with an effective intumescent flame retardant, *Polym. Degrad. and Stab.*, 94, 291–296, 2009.
4. Wang D., Song Y., Lin L., Wang X., Wang Y., ‘A novel phosphorus-containing poly(lactic acid) toward its flame retardation’ *Polymer*, 52, 233- 238, 2011.
5. Gonzalez A., Dasari A., Herrero B., Plancher E., Santaren J., Esteban A., Lim S., ‘Fire retardancy behavior of PLA based nanocomposites’, *Polym. Degrad. Stab.*, 97, 248-256, 2012.
6. Paul M., Alexandre M., Degee P., Henrist C., Rulmont A., Dubois P., ‘New nanocomposite materials based on plasticized poly(L-lactide) an organo-modified montmorillonites: thermal and morphological study’, *Polymer* 44, 443–450, 2003.
7. Hapuarachchi D.T, Peijs T., ‘Multiwalled carbon nanotubes and sepiolite nanoclays as flame retardants for polylactide and its natural fibre reinforced composites’, *Composites Part A*, 41, 954–963, 2010.
8. Bourbigot S., Fontaine G., ‘Flame retardancy of polylactide: an overview’, *Polym. Chem.*, 1, 1413–1422, 2010.
9. Solarski S., Mahjoubi F., Ferreira M., Devaux E., Bachelet P., Bourbigot S., (Plasticized) Polylactide/clay nanocomposite textile: thermal, mechanical, shrinkage and fire properties, *J. Mater. Sci.*, 42, 5105-5117, 2007.
10. Kodal M., Sirin H., Ozkoc G., Effects of Reactive and Nonreactive POSS Types on the Mechanical, Thermal, and Morphological Properties of Plasticized Poly(lactic acid), *Society of Plastics Engineers*, 54, 264–275, 2014.
11. Aydoğan B., Usta N., Investigation the effects of nanoclay and intumescent flame retardant additions on thermal and fire behaviour of rigid polyurethane foams, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 30 (1), 9-18, 2015.
12. Yemisci F., Plastikleştirilmiş poli(laktik asit)’in alev dayanımının fosfor bazlı katkı maddeleri ile geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2016.

13. Karşlı N.G., Aytaç A., Properties of Alkali Treated Short Flax Fiber Reinforced Poly(Lactic Acid)/Polycarbonate Composites, *Fibers Polym.*, 15 (12), 2607-2612, 2014.
14. ASTM D3801-10, Standard Test Method for Measuring the Comparative Burning Characteristics of Solid Plastics in a Vertical Position, West Conshohocken, PA, United States, 2010.
15. Mohapatra A.K., Mohanty S., Nayak S.K., Properties and characterization of biodegradable poly(lactic acid) (PLA)/poly(ethylene glycol) (PEG) and PLA/PEG/organoclay: A study of crystallization kinetics, rheology, and compostability, *J. of Thermoplast. Compos. Mater.*, 29, (4), 443–463, 2016.
16. Chang S., Shue M.F., Chang N.H., Effect of stabilizers on the preparation of poly(ethylene terephthalate), *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 20 (8), 2053-2061, 1982.
17. Erpek C.E.Y., Ozkoc G., Yilmazer U., Effects of Halloysite Nanotubes on the Performance of Plasticized Poly(lactic acid)-Based Composites, *Polym. Compos.*, 37 (11), 3134-3148, 2015.

